

CH 592 411



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.²: A 01 N 9/12
A 01 N 9/22



19

CH PATENTSCHRIFT A5

11

592 411

s

- 21 Gesuchsnummer: 5363/74
61 Zusatz zu:
62 Teilgesuch von:
22 Anmeldungsdatum: 18. 4. 1974, 24 h
33 32 31 Priorität:

Patent erteilt: 31. 7. 1977

- 45 Patentschrift veröffentlicht: 31. 10. 1977

- 54 Titel: Schädlingsbekämpfungsmittel

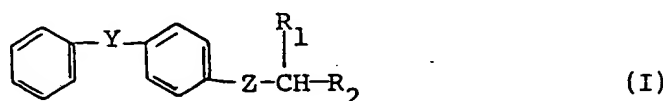
- 73 Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel

- 74 Vertreter:

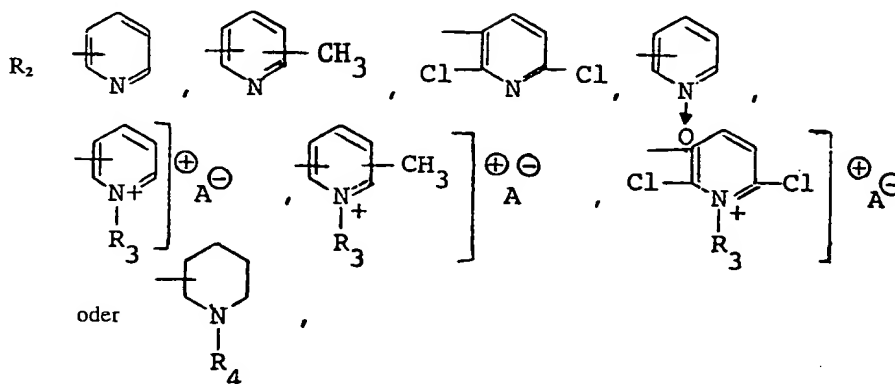
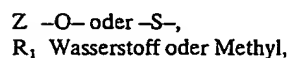
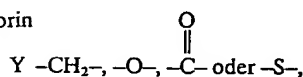
- 72 Erfinder: Dr. Friedrich Karrer, Zofingen, und Dr. Saleem Farooq, Aesch (Basel-Land)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend als aktive Komponente mindestens einen Phenylaralkyl-äther oder -thioäther der nachstehenden Formel I sowie dessen Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen neuen Phenylaralkyl-äther und -thioäther haben die Formel I



worin

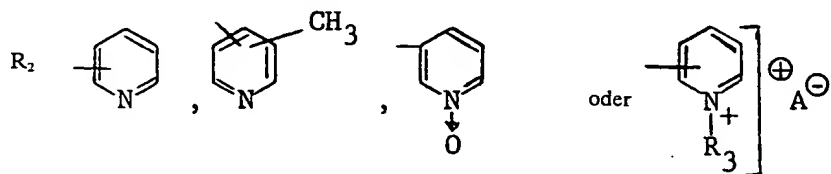
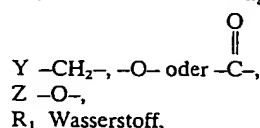


R_3 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
 R_4 Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Formyl oder Acetyl und
 A^- einen Mineralsäurerest bedeuten.

Beispiele für Mineralsäurereste sind u. a.: Cl^- , Br^- ,
 J^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} .

Wegen ihrer Wirkung bevorzugt sind erfindungsgemässe

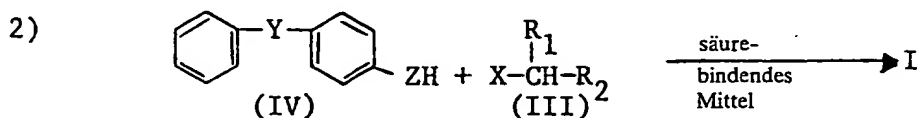
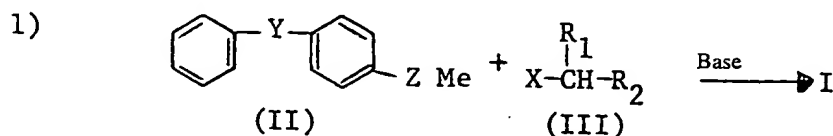
30 Mittel, enthaltend Verbindungen der Formel I, worin



R_3 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 A^- Cl^- , Br^- oder J^- bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden durch Alkylierung eines (Thio)Phenols

45 oder (Thio)Phenolates II resp. IV mit einem Halogenid III in Gegenwart einer Base bzw. eines Protonenacceptors hergestellt werden:



In den Formeln II bis IV haben Y, Z, R_1 und R_2 die für die Formel I angegebene Bedeutung, X steht für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom, und Me für ein Metall der 1. oder 2. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere für Natrium, Kalium oder Kalzium.

Als säurebindende Mittel oder als Basen kommen z. B. in Frage: tertiäre Amine, wie Trialkylamine, Pyridin, Dialkylaniline; ferner anorganische Basen, wie Hydride, Hydroxide;

Alkoxide und Karbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen.

Die Verfahren 1) und 2) werden bei einer Reaktionstemperatur zwischen 10 und 150° C, bevorzugt zwischen 50 und 130° C, bei normalem Druck und in Anwesenheit von inerten

65 Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Dioxan, Tetrahydrofuran; N,N-dialkylierte Carbon-

säureamide, wie Dimethylformamid; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon oder Cyclohexanon, sowie Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther, Dimethylsulfoxid oder C₂-C₅-Alkohole, wie z. B. Isopropanol. Die Ausgangsstoffe der Formeln II bis IV sind bekannte Verbindungen bzw. können analog bekannt und in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der in Formel I enthaltenden erfindungsgemässen Mittel eignen sich zur Bekämpfung von verschiedenartigen, Tier und Pflanzen befallenden Schädlingen. Einige Verbindungen der Formel I weisen pflanzenwuchsregulierende Wirkung auf. Insbesondere aber eignen sich die Mittel gemäss der Erfindung zur Bekämpfung von Insekten der folgenden Familien:

Acrididae, Blattidae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Tetti-
goniidae, Cimicidae, Phyrhacoridae, Reduviidae, Aphididae,
Delphacidae, Diaspididae, Pseudococcidae, Chrysomelidae,
Coccinellidae, Bruchidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Tene-
brionidae, Curculionidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae,
Pyralidae, Galleridae, Culicidae, Tipulidae, Stomoxyidae,
Muscidae, Calliphoridae, Trypetidae, Pulicidae sowie Akariden
der Familien: Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae,
Dermanyssidae.

Die insektizide Wirkung der Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen.

Als Zusätze eignen sich z. B.:

organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und
Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate oder chlorierte
Kohlenwasserstoffe.

Die Verbindungen der Formel I können mit geeigneten
Trägern und/oder Zuschlagstoffen formuliert eingesetzt wer-
den. Diese Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig
sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik übli-
chen Stoffen, wie z. B. natürlichen oder regenerierten Stoffen,
Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde-
und/oder Düngemitteln. Zur Applikation können die Verbin-
dungen der Formel I zu Stäubemitteln, Emulsionskonzentra-
ten, Granulaten, Dispersionen, Sprays, zu Lösungen oder Auf-
schlämmungen in üblicher Formulierung, die in der Applika-
tionstechnik zum Allgemeinwissen gehören, verarbeitet wer-
den. Die Herstellung der erfindungsgemässen Mittel erfolgt in
an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder
Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I mit den geeigneten
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den
Wirkstoffen inerten Dispergier- oder Lösungsmitteln. Die
Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen
vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate (Umhüllungsgranulate,
Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

- a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:
Spritzpulver (wetable powders), Pasten, Emulsionen;
- b) Lösungen:
Sprühmittel.

Der Gehalt an Wirkstoff in den erfindungsgemässen Mit-
teln liegt zwischen 0,1 und 95 Gew. %.

Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie
folgt formuliert werden:

Stäubemittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemit-
tels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff,
95 Teile Talkum;

- b) 2 Teile Wirkstoff,
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum.

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt
und vermahlen.

Granulat:

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die fol-
genden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff,
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und
mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol
und Cetylpolglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung
wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend das Aceton im
Vakuum verdampft.

Spritzpulver:

Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen, d)
10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwen-
det:

- a) 40 Teile Wirkstoff,
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- b) 25 Teile Wirkstoff,
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff,
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthyl-äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselsäure,
46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff,
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fett-
alkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
82 Teile Kaolin.

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den
Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Müh-
len und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich
mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration
verdünnen lassen.

Emulgierbare Konzentrate:

Zur Herstellung eines a) 10%igen und b) 25%igen emul-
gierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 10 Teile Wirkstoff,
3,4 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
13,4 Teile eines Kombinationsemulgators, bestehend aus
Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylarylsulfonat-
Calcium-Salz,
40 Teile Dimethylformamid,
43,2 Teile Xylol;
- b) 25 Teile Wirkstoff,
2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykol-
äther-Gemisches,
5 Teile Dimethylformamid,
57,5 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Sprühmittel:

Zur Herstellung eines 5%igen Sprühmittels werden die folgenden Bestandteile verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff,
- 1 Teil Epichlorhydrin,
- 94 Teile Benzin (Siedegrenzen 160–190° C).

Beispiel 1

A. Herstellung von 1-Phenoxy-4-(3-picolyoxy)-benzol

Ein Gemisch aus 22,3 g 4-Phenoxy-phenol, 16,4 g 3-Picolychloridhydrochlorid, 41,4 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Kaliumcarbonat, 0,5 g Kaliumjodid, 70 ml Isopropanol und 40 ml Dimethylformamid werden unter einer N₂-Atmosphäre und Rühren während 24 Stunden auf 80° C erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch vom Bodenkörper abfiltriert und das Filtrat im Vakuum weitgehend von den Lösungsmitteln befreit. Den Rückstand löst man in ca. 400 ml Äther und extrahiert die Ätherlösung nacheinander wiederholt mit Wasser viermal mit 10%iger Kalilauge und schliesslich mit gesättigter Natriumchloridlösung. Die Ätherlösung wird hierauf mit «Norit»-Adsorptionskohle behandelt und über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und

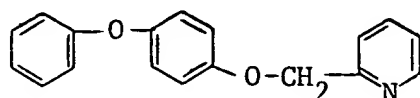
der Rückstand chromatographisch an Kieselgel weiter gereinigt (Eluierungsmittel: Methylacetat-Methanol 49:1), wodurch reines 1-Phenoxy-4-(3-picolyoxy)-benzol vom Smp. 47–48° C erhalten wird.

Diese Base kann auch ohne chromatographische Reinigung über ihr Hydrochlorid (Smp. 196–197° C, aus Methanol) gereinigt werden.

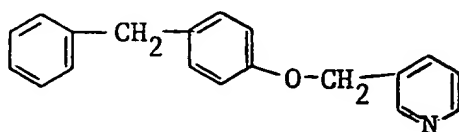
B. Herstellung des N-Oxides von 1-phenoxy-4-(3-picolyoxy)-benzol

Zu einer Lösung von 27,7 g 1-Phenoxy-4-(3-picolyoxy)-benzol in 100 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0° C innerhalb einer Stunde die Lösung von 22 g ca. 85%iger 3-Chlorperbenzoesäure in 250 g Methylenchloridäthyläther (9:1). Nach 4 Stunden Rühren bei 0–5° C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat wiederholt erst mit 5%iger Kalilauge und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende N-Oxid des 1-Phenoxy-4-(3-picolyoxy)-benzols aus wenig Isopropanol umkristallisiert (Smp. 123 bis 125° C).

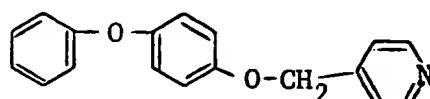
Auf analoge Weise werden auch folgende Verbindungen der Formel I hergestellt:



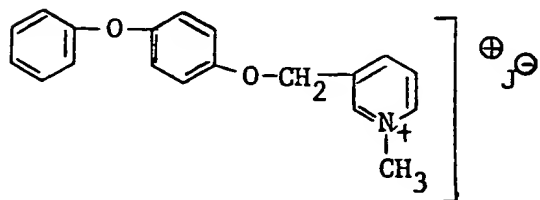
Smp.: 37–39° C



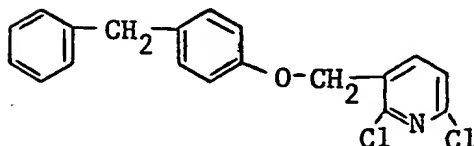
Smp.: 39–41° C



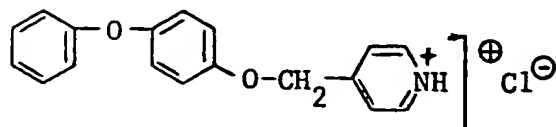
Smp.: 78–80° C



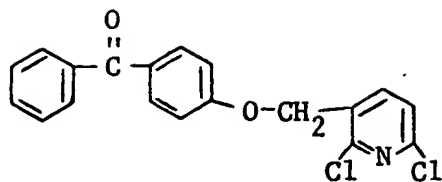
Smp.: 172–174° C



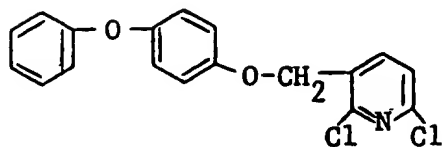
Smp.: 85–86° C



Smp.: 190° C (Zers.)



Smp.: 119–121° C



Smp.: 72–73° C

Beispiel 2**A. Kontaktwirkung auf Dysdercus-fasciatus-Larven**

Eine bestimmte Menge einer 0,1%igen acetonischen Wirkstofflösung (entsprechend 10 mg AS/m²) wurde in eine Aluschale pipettiert und gleichmässig verteilt.

Nach dem Verdunsten des Acetons wurden in die behandelte Schale, welche Futter und feuchte Watte erhielten, 10 Larven des 5. Stadiums von *Dysdercus fasciatus* gegeben. Die Schale wurde dann mit einem Siebdeckel zugedeckt. Nach ca. 10 Tagen, d. h. sobald die Kontrolltiere die Adulthäutung vollzogen hatten, wurden die Versuchstiere nach der Zahl der Normaladulten untersucht.

Die Verbindungen gemäss Formel I zeigten gute Wirkung im obigen Test.

B. Kontaktwirkung auf Aedes-aegypti-Larven

In einem Becher, enthaltend eine Lösung der Aktivsubstanz (Konzentration 5 ppm) wurden ungefähr 20 2tägige Larven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti*) angesetzt. Der Becher wurde dann mit einem Siebdeckel zugedeckt. Nachdem die Kontrolltiere ihre Adulthäutung vollzogen hatten, wurden die Versuchstiere untersucht und die prozentuale Zahl der normalen Adulten im Vergleich zur Kontrolle bestimmt.

Die Verbindungen gemäss Formel I zeigten gute Wirkung im obigen Test.

C. Kontaktwirkung auf Tenebrio-molitor-Puppen

Eine bestimmte Menge einer 0,1%igen acetonischen Wirkstofflösung entsprechend 10 mg AS/m² wurde in eine Aluschale pipettiert und gleichmässig verteilt.

Nach dem Verdunsten des Acetons wurden 10 frisch gehäutete Puppen auf die behandelte Fläche gelegt. Die Schale wurde mit einem Siebdeckel zugedeckt.

Nachdem die Kontrolltiere die Puppenhülle als Imagines verlassen hatten, wurden die Versuchstiere nach der Zahl der Normaladulten untersucht.

Die Verbindungen gemäss Formel I zeigten gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel 3**Wirkung gegen Ephestia kühniella**

50 g Weizenmehl werden in zwei Becher mit einer bestimmten Menge Wirkstoff formuliert als 5% Staub vermengt, so dass die Konzentration 0,05% betrug.

Pro Becher (25 g Mehl) wurden 10 Larven von *Ephestia kühniella* zugegeben. Im Verlauf von 8 Wochen wurde der Populationsverlauf festgehalten und die Anzahl der entwickelten Falter festgestellt.

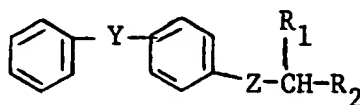
Die Verbindungen gemäss Formel I zeigten gute Wirkung in diesem Test gegen *Ephestia kühniella*.

Beispiel 4**Wirkung gegen Spinnmilben**

Phaseolus vulgaris (Buschbohnen) wurden 12 Stunden vor dem Test auf akarizide Wirkung mit einem infestierten Blattstück aus einer Massenzucht von *Tetranychus urticae* belegt. Die übergelaufenen beweglichen Stadien wurden aus einem Chromatographiezerstäuber mit den emulgierten Testpräparaten in einer Konzentration von 0,04% bestäubt, dass kein Abfließen der Spritzbrühe eintrat. Nach zwei bis sieben Tagen wurden Larven, Adulte und Eier unter dem Binokular auf lebende und tote Individuen ausgewertet und das Ergebnis in Prozenten ausgedrückt. Während der «Haltezeit» standen die behandelten Pflanzen in Gewächshauskabinen bei 25° C. Die Verbindungen gemäss Formel I zeigten gute Wirkung im obigen Test gegen Eier, Larven und Adulte von *Tetranychus urticae*.

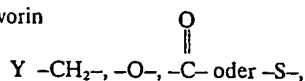
PATENTANSPRUCH I

Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I

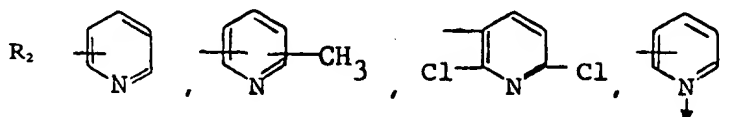


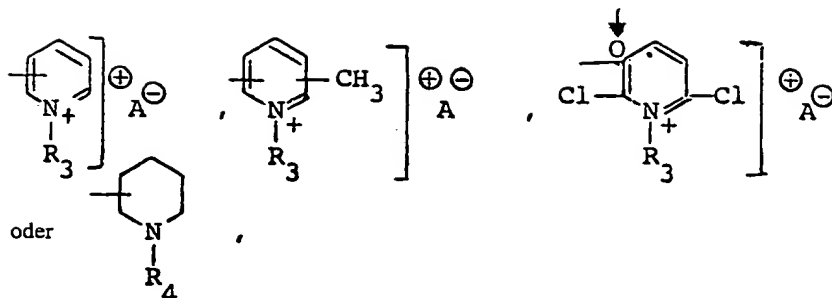
(I)

worin



Z -O- oder -S-,
R₁ Wasserstoff oder Methyl,

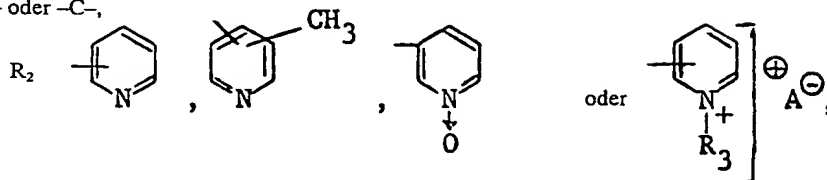
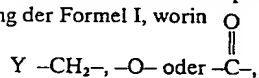




R_3 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
 R_4 Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Formyl oder Acetyl und
 A^\ominus einen Mineralsäurerest bedeuten.

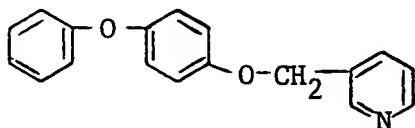
UNTERANSPRÜCHE

1. Mittel nach Patentanspruch I, enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin

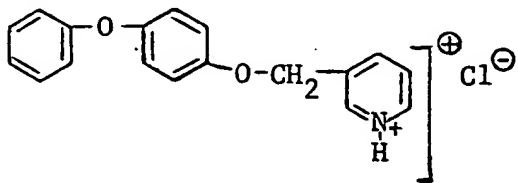


R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 A^\ominus Cl^\ominus , Br^\ominus oder J^\ominus bedeuten.

2. Mittel nach Unteranspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel

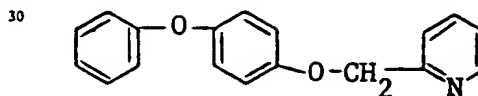


3. Mittel nach Unteranspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel

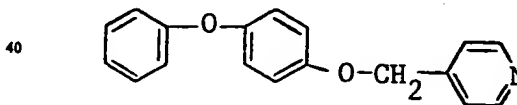


4. Mittel nach Unteranspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel

$Z -O-$,
 R_1 Wasserstoff,



5. Mittel nach Unteranspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel



PATENTANSPRUCH II
 Verwendung des Mittels nach Patentanspruch I zur Bekämpfung von Schädlingen.

UNTERANSPRUCH
 6. Verwendung nach Patentanspruch II zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.